

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-305479

(43)Date of publication of application : 05.11.1999

(51)Int.Cl.

G03G 9/08
G03G 9/08
G03G 9/087
G03G 9/09

(21)Application number : 10-313480

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 04.11.1998

(72)Inventor : YOSHIMURA KANJI

(30)Priority

Priority number : 10 39060 Priority date : 20.02.1998 Priority country : JP

(54) FULL-COLOR CAPSULATED TONER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a full-color capsulated toner for heat pressure fixation excellent in transparency and excellent also in shelf stability and bending resistance.

SOLUTION: The full-color capsulated toner consists of a heat-meltable core material contg. at least a vinyl polymer resin and a shell comprising a non-crystalline polyester or a hybrid resin disposed so as to coat the surface of the core material. The amt. of a THF-insoluble component in the capsulated toner is ≤ 10 wt.% and the wt. average mol.wt. of a THF-soluble component is 15,000-150,000. The core material further contains liquid paraffin having 20-600 mm²/s kinematic viscosity at 37.78° C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-305479

(43) 公開日 平成11年(1999)11月5日

(51) Int.Cl.⁹
G 0 3 G 9/08

識別記号
3 1 1

F I
G 0 3 G 9/08

3 1 1

3 2 1

9/087

3 2 5

9/09

3 3 1

3 6 1

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-313480

(22) 出願日 平成10年(1998)11月4日

(31) 優先権主張番号 特願平10-39060

(32) 優先日 平10(1998)2月20日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 吉村 寛二

和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所

内

(74) 代理人 弁理士 細田 芳徳

(54) 【発明の名称】 フルカラーカプセルトナー

(57) 【要約】

【課題】透明性に優れ、かつ保存安定性及び耐折り曲げ性に優れた熱圧力定着用フルカラーカプセルトナーを提供すること。

【解決手段】少なくともビニル重合系樹脂を含有する熱溶解性芯材と該熱溶解性芯材の表面を被覆するように設けた非晶質ポリエステル又はハイブリッド樹脂からなる外殻とから構成される熱圧力定着用フルカラーカプセルトナーにおいて、前記カプセルトナーのテトラヒドロフラン不溶分が10重量%以下であり、テトラヒドロフラン可溶分の重量平均分子量が15000～150000であり、前記熱溶解性芯材が37.78℃において20～600mm²/sの動粘度を有する流動パラフィンを含有していることを特徴とする熱圧力定着用フルカラーカプセルトナー。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくともビニル重合系樹脂を含有する熱溶解性芯材と該熱溶解性芯材の表面を被覆するように設けた非晶質ポリエステル又はハイブリッド樹脂からなる外殻とから構成される熱圧力定着用フルカラーカプセルトナーにおいて、前記カプセルトナーのテトラヒドロフラン不溶分が10重量%以下であり、テトラヒドロフラン可溶分の重量平均分子量が15000～150000であり、前記熱溶解性芯材が37.78℃において20～600mm²/sの動粘度を有する流動パラフィンを含むことを特徴とする熱圧力定着用フルカラーカプセルトナー。

【請求項2】 流動パラフィンがビニル重合系樹脂100重量部に対して0.1～20重量部含有されている請求項1記載の熱圧力定着用フルカラーカプセルトナー。

【請求項3】 ビニル重合系樹脂に由来するカプセルトナーのガラス転移点が15～60℃である請求項1又は2記載の熱圧力定着用フルカラーカプセルトナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法、静電印刷法、静電記録法等において形成される静電潜像の現像に用いられる熱圧力定着用フルカラーカプセルトナーに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子写真法の発展に伴い、2色カラー複写機、フルカラー複写機等に用いられるフルカラートナーの検討及び実用化が多くなされている。フルカラートナーは複数回の現像を行い、同一支持体上に色の異なる数種のトナー層の重ね合わせを必要とするフルカラー電子写真法に用いられるため、下層となるトナー層の異なった色調を妨げない透明性を有する着色トナーでなければならない。

【0003】優れた透明性を得るため、例えば、樹脂を低分子量化する方法（ファインケミカル、1993年、Vol. 22, p. 7）が知られているが、樹脂を低分子量化した場合には、定着後の画像を折り曲げると紙等の定着媒体から画像が剥がれ落ちたり、保存安定性が著しく低下するという問題が生じる。従って、透明性、耐折り曲げ性及び保存安定性のいずれにおいても優れたフルカラートナーは知られていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、透明性に優れ、かつ保存安定性及び耐折り曲げ性に優れた熱圧力定着用フルカラーカプセルトナーを提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の要旨は、少なくともビニル重合系樹脂を含有する熱溶解性芯材と該熱溶解性芯材の表面を被覆するように設けた非晶質ポリエ

テル又はハイブリッド樹脂からなる外殻とから構成される熱圧力定着用フルカラーカプセルトナーにおいて、前記カプセルトナーのテトラヒドロフラン不溶分が10重量%以下であり、テトラヒドロフラン可溶分の重量平均分子量が15000～150000であり、前記熱溶解性芯材が37.78℃において20～600mm²/sの動粘度を有する流動パラフィンを含むしていることを特徴とする熱圧力定着用フルカラーカプセルトナーに関する。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明の熱圧力定着用フルカラーカプセルトナーは、少なくともビニル重合系樹脂を含有する熱溶解性芯材と該熱溶解性芯材の表面を被覆するように設けた非晶質ポリエステル又はハイブリッド樹脂からなる外殻とから構成される熱圧力定着用フルカラーカプセルトナーである。

【0007】ビニル重合系樹脂の原料モノマーとしては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン等のスチレン及びスチレン誘導体；例えばエチレン、プロピレン等のエチレン性不飽和モノオレフィン類；例えばブタジエン等のジオレフィン類；例えば塩化ビニル等のハロビニル類；例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；例えば（メタ）アクリル酸等のエチレン性モノカルボン酸；例えば（メタ）アクリル酸のアルキル（炭素数1～18）エステル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸グリシジル、（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸ジエチルアミノエチル等のエチレン性モノカルボン酸のエステル；例えばビニルメチルエーテル等のビニルエーテル類；例えばビニリデンクロリド等のビニリデンハロゲン化物；例えばN-ビニルピロール、N-ビニルピロリドン等のN-ビニル化合物類等が挙げられる。これらのなかでは、スチレン、エチレン性不飽和モノオレフィン類、エチレン性モノカルボン酸及びそのエステルが好ましい。

【0008】本発明においては、樹脂の軟化点、ガラス転移点等の熱特性の調節の観点から、ビニル重合系樹脂の原料モノマー中に、樹脂の主骨格を形成するスチレン又はスチレン誘導体が50～90重量%含有され、エチレン性モノカルボン酸又はそのエステルが10～50重量%含有されていることが好ましい。

【0009】ビニル重合系樹脂の原料モノマーを重合させる際に用いられる重合開始剤としては、公知のアゾ系又はジアゾ系重合開始剤、過酸化物系重合開始剤等が挙げられ、その使用量は、ビニル重合系樹脂の原料モノマー100重量部に対して0.1～20重量部であることが好ましい。

【0010】ビニル重合系樹脂の原料モノマーを重合させる際には、必要に応じて公知の架橋剤、好ましくはジビニルベンゼン及びポリエチレングリコールジ（メタ）

アクリレートを使用してもよく、その使用量は、ビニル重合系樹脂の原料モノマー100重量部に対して0.001~15重量部であることが好ましい。

【0011】本発明においては、熱溶融性芯材に流動パラフィンが効率よく含有されており、該流動パラフィンが芯材のみを効率よく可塑化するため、保存安定性を損なうことなく、透明性が改良されるものと推測される。

【0012】なお、本明細書において用いられている「流動パラフィン」とは、沸点的には潤滑油留分に属する、極めて純度の高い液状飽和炭化水素の混合物であり、化学的に安定した不活性、非極性飽和炭化水素である。具体的にはパラフィン系炭化水素、ナフテン系炭化水素又はそれらを主成分とする有機性液体混合物である。なお、パラフィン系炭化水素とは、 $C_n H_{2n+2}$ で表される分子式を有する脂肪族炭化水素で、直鎖構造を有するものや、分枝構造を有するものであり、ナフテン系炭化水素とは、 $C_n H_{2n}$ で表される環式飽和炭化水素で、通常、炭素数5~6の環式構造を有するものである。これらは、一般に石油の高沸点留分から各精製工程を経て得られ、通常、パラフィン系炭化水素とナフテン系炭化水素の混合物として市販されている。

【0013】流動パラフィンの37.78℃における動粘度は20~600mm²/sであり、好ましくは20~500mm²/sであり、さらに好ましくは20~120mm²/sであり、特に好ましくは30~100mm²/sである。即ち、保存安定性の観点から、20mm²/s以上、好ましくは30mm²/s以上であり、透明性の観点から、600mm²/s以下、好ましくは500mm²/s以下、より好ましくは120mm²/s以下、特に好ましくは100mm²/s以下である。本発明において、流動性パラフィンの動粘度は、JISK2283に準拠した方法に従って測定することができる。

【0014】本発明に好適に用いられる流動パラフィンとしては、例えば、「モレスコホワイトP-380」、「モレスコホワイトP-200」、「モレスコホワイトP-100」、「モレスコホワイトP-300」、「モレスコホワイトP-260」、「モレスコホワイトP-150」（以上、(株)松村石油研究所製）、「ホワイトレックス 247」、「ホワイトレックス 2210」（以上、モービル石油(株)製）等の市販品が挙げられ、これらは混合して用いてもよい。

【0015】流動パラフィンの含有量は、ビニル重合系樹脂100重量部に対して、好ましくは0.1~20重量部、さらに好ましくは1~15重量部である。即ち、透明性を改良するために、ビニル重合系樹脂100重量部に対して0.1重量部以上、好ましくは1重量部以上であることが望ましく、優れた保存安定性を得るために、ビニル重合系樹脂100重量部に対して20重量部以下、好ましくは15重量部以下であることが望まし

い。

【0016】本発明においては、熱溶融性芯材中に、必要に応じて添加剤が適宜含有されていてもよい。ここで添加剤としては、着色剤、荷電制御剤、流動性向上剤、クリーニング性向上剤、導電性物質、体質顔料、繊維状物質等の補強充填剤、酸化防止剤、老化防止剤、オフセット防止剤等が挙げられ、これらは単独で又は2種以上を混合して用いてもよい。また、本発明において、添加剤は外殻となる樹脂と混練することにより外殻中に含有されていてもよい。

【0017】本発明に用いられる着色剤としては、従来のトナー用着色剤として用いられている染料、顔料等のすべてを使用することができ、例えば、カーボンブラック、フタロシアニンブルー、パーマネントブラウンFG、ブリリアントファーストスカーレット、ピグメントグリーンB、ローダミンBベース、ソルベントレッド49、ソルベントレッド146、ソルベントブルー35、キナクリドン、カーミン6B、ジスアゾエロー等が挙げられ、これらは単独で又は2種以上を混合して用いることができる。着色剤の使用量は、ビニル重合系樹脂100重量部に対して、2~25重量部程度であることが好ましい。

【0018】本発明のカプセルトナーの外殻は非晶質ポリエステル又はハイブリッド樹脂からなる。

【0019】本発明に用いられる非晶質ポリエステルは、例えば、特開平7-175260号公報に記載の化合物を用い、同記載の方法を参考に製造することができる。本発明において「非晶質ポリエステル」とは、明確な融点を有しないものをいい、特に軟化点とガラス転移点の差が10℃以上、好ましくは20℃以上であるものが望ましい。

【0020】前記方法において、非晶質ポリエステルの原料モノマーとしては、2価又は3価以上のアルコール成分と、2価又は3価以上のカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸エステル等のカルボン酸成分が用いられる。

【0021】2価のアルコール成分としては、例えば、ポリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等のビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,6-ヘキサジオール、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA等が挙げられる。

【0022】3価以上のアルコール成分としては、例えば、ソルビトール、1,4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、グリセロール、トリメチロールプロパン等が挙げられる。

【0023】また、2価のカルボン酸成分としては、各種ジカルボン酸、炭素数1~20のアルキル基又は炭素数2~20のアルケニル基で置換されたコハク酸、これ

らの酸の無水物及びアルキル(炭素数1~12)エステル等が挙げられる。これらのなかでは、マレイン酸、フマル酸、テレフタル酸及び炭素数2~20のアルケニル基で置換されたコハク酸が好ましい。

【0024】3価以上のカルボン酸成分としては、例えば1,2,4-ベンゼントリカルボン酸(トリメリット酸)及びその酸無水物、アルキル(炭素数1~12)エステル等が挙げられる。

【0025】なお、原料モノマーの一部としてベンゼン骨格を有するモノマーを使用することが非晶質性を高める観点から好ましい。

【0026】非晶質ポリエステルの原料モノマーを重合させる際には、反応を促進させるため、例えば、酸化ジブチル錫等の通常使用されているエステル化触媒等を適宜使用してもよい。

【0027】本発明において、ハイブリッド樹脂とは、特開平8-171231号公報に記載されているように、各々独立した反応経路を有する二つの重合系の原料モノマーの混合物を混合し、二つの重合反応を同一反応容器中で行わせることにより得られるものである。

【0028】本発明において、二つの重合反応は、主として独立した反応経路で重合反応が行われるものであり、それぞれ縮重合系樹脂と付加重合系樹脂を生ずる反応であることが好ましい。縮重合系樹脂の代表例としては、ポリエステル、ポリエステル・ポリアミド、ポリアミド等が挙げられ、付加重合系樹脂の代表例としては、ラジカル重合反応により得られるビニル重合系樹脂が挙げられる。

【0029】これらのうち、ポリエステル成分は、2価又は3価以上のアルコール成分と2価又は3価以上のカルボン酸、カルボン酸無水物、もしくはカルボン酸エステル等のカルボン酸成分を原料モノマーとして得ることができる。

【0030】アルコール成分及びカルボン酸成分としては、非晶質ポリエステルのアルコール成分及びカルボン酸成分として例示したものと同様のものを用いることができる。

【0031】また、縮重合反応により得られるポリエステルポリアミド又はポリアミド中のアミド成分を形成するために用いる原料モノマーとしては、公知の各種ポリアミン、アミノカルボン酸類、アミノアルコール等が挙げられ、好ましくはヘキサメチレンジアミン及びε-カプロラクタムである。

【0032】付加重合反応により得られるビニル重合系樹脂を形成するために使用される原料モノマーとしては、例えば、熱溶解性芯材に含有されるビニル重合系樹脂の原料モノマーとして例示したモノマーが使用できる。

【0033】ハイブリッド樹脂は、例えば、縮重合系樹脂の原料モノマー、付加重合系樹脂の原料モノマー、重

合開始剤等を混合し、まず、50~180℃で主としてラジカル重合反応により縮重合反応が可能な官能基を有する付加重合系樹脂成分を得、次いで190~270℃に反応温度を上昇させた後、主として縮重合反応により縮重合系樹脂成分の形成を行わせることが好ましい。このような一つの反応容器中で独立した二つの反応を進行させる方法により二種類の樹脂の相溶性が向上した樹脂を効果的に得ることができる。

【0034】本発明においては、縮重合系樹脂の付加重合系樹脂に対する重量比、即ち縮重合系樹脂の原料モノマーの付加重合系樹脂の原料モノマーに対する重量比は、付加重合系樹脂の分散性の観点から、通常50/50~95/5、好ましくは60/40~95/5であることが望ましい。

【0035】ハイブリッド樹脂は、二つの重合系樹脂の原料モノマーのいずれとも反応し得る、例えば、アクリル酸、フマル酸、メタクリル酸、シトラコン酸、マレイン酸等の化合物(以下、両反応性化合物という)を更に添加することにより、樹脂の分散性を向上させることができる。

【0036】本発明のカプセルトナーにおいて、非晶質ポリエステル及びハイブリッド樹脂の軟化点は、高温オフセット性、保存安定性、耐ストレス性及び低温定着性の観点から、90~140℃であることが好ましい。

【0037】非晶質ポリエステル及びハイブリッド樹脂のガラス転移点は、トナーの保存安定性及び定着性の観点から、50~80℃であることが好ましい。

【0038】非晶質ポリエステル及びハイブリッド樹脂の酸価は、トナーの保存安定性及び製造安定性の観点から、1~30(KOHmg/g)であることが好ましい。

【0039】非晶質ポリエステル及びハイブリッド樹脂は、耐ブロッキング性及び熱溶解性を得るために適度な厚さの外殻が必要とされることから、ビニル重合系樹脂100重量部に対して3~20重量部程度使用されていることが好ましい。

【0040】本発明の熱圧力定着用フルカラーカプセルトナーは、製造設備や製造工程の簡素化という点から、*in situ*重合法により製造することが好ましい。なお、本発明の*in situ*重合法は、特開平6-317925号公報、特開平7-175260号公報、特開平9-15900号公報等に詳細に開示されている重合法と同様である。

【0041】即ち、*in situ*重合法においては、外殻となる非晶質ポリエステル又はハイブリッド樹脂とビニル重合系樹脂の原料モノマーとの溶解度指数の差によって、混合液の液滴中で芯材となるビニル重合系樹脂の原料モノマーと、外殻となる樹脂の分離が起こり、その状態でビニル重合系樹脂の原料モノマーの重合が進行してカプセル構造が形成される。

【0042】本発明において、流動パラフィン、ビニル重合系樹脂の原料モノマー、非晶質ポリエステル又はハイブリッド樹脂等とともに、水系分散媒中に添加することにより、芯材中に含有させることができる。流動パラフィンの使用量は、ビニル重合系樹脂の原料モノマー100重量部に対して0.1～20重量部程度、好ましくは1～15重量部であることが望ましい。

【0043】本発明の熱圧力定着用フルカラーカプセルトナーのテトラヒドロフラン不溶分は、透明性の観点から、10重量%以下、好ましくは8重量%以下である。

【0044】また、本発明の熱圧力定着用フルカラーカプセルトナーのテトラヒドロフラン可溶分の重量平均分子量は、15000～150000であり、好ましくは20000～120000であり、さらに好ましくは40000～100000である。即ち、耐折り曲げ性の観点から、15000以上、好ましくは20000以上、より好ましくは40000以上であり、また透明性の観点から、150000以下、好ましくは120000以下、より好ましくは100000以下である。

【0045】芯材に含有されるビニル重合系樹脂に由来する本発明の熱圧力定着用フルカラーカプセルトナーのガラス転移点は、15～60℃が好ましく、さらに好ましくは20～50℃である。即ち、カプセルトナーの保存安定性を維持するために、15℃以上、好ましくは20℃以上であることが望ましく、カプセルトナーの定着強度を維持するために60℃以下、好ましくは50℃以下であることが望ましい。ガラス転移点は、例えば、原料モノマーの種類を適宜選択することにより、調整することができる。なお、本発明においては、芯材に含有されるビニル重合系樹脂には流動パラフィンが含有されており、前記ガラス転移点とは流動パラフィンを含有した状態での値を意味する。

【0046】本発明の熱圧力定着用フルカラーカプセルトナーの軟化点は70～160℃、平均粒子径は通常3～30 μ m程度であることが好ましい。

【0047】本発明の熱圧力定着用フルカラーカプセルトナーは、非磁性一成分系現像剤として、又はキャリアと混合して二成分系の現像剤として用いることができる。

【0048】本発明の熱圧力定着用フルカラーカプセルトナーは、例えば、特開平2-190870号公報、特開平2-162356号公報等に記載されているように、熱と圧力を併用して紙等の記録材に定着させることにより形成した画像に良好な定着強度を与えることができる。

【0049】

【実施例】実施例中に記載されている軟化点、ガラス転移点、酸価、動粘度、テトラヒドロフラン不溶分及びテトラヒドロフラン可溶分の重量平均分子量は、以下に示す方法により測定したものである。

【0050】〔軟化点〕高化式フローテスター（株）

島津製作所製、CFT-500）を用い、樹脂の半分が流出する温度を軟化点とする（試料：1g、昇温速度：6℃/分、荷重：20kg/cm²、ノズル：1mm ϕ ×1mm）。

【0051】〔ガラス転移点〕示差走査熱量計（セイコー電子工業（株）製、DSC210）を用いて昇温速度10℃/分で測定する。

【0052】〔酸価〕JIS K0070に準拠した方法に従って測定する。

【0053】〔動粘度〕JIS K2283に準拠した方法に従って測定する。

【0054】〔テトラヒドロフラン不溶分〕特開平8-54753号公報11頁に記載されている「クロロホルム不溶分測定」と同様にして測定する。すなわち、トナー5.0g、ラジオライト5.0g及びテトラヒドロフラン100gを常温で5時間以上攪拌し、トナーを十分に溶解させる。次に加圧濾過器内に、5.0gのラジオライトを均一にプレコートした直径7cmの濾紙（No.2）を置き、上記の操作で得た溶液を加圧濾過器に流し込み、加圧濾過（約4kg/cm²）を行う。濾過終了後、濾紙及び濾紙上の残渣を、80℃、100mmHgの条件下で10時間で乾燥させ、テトラヒドロフラン不溶分を算出する。

【0055】〔テトラヒドロフラン可溶分の重量平均分子量〕ゲル浸透クロマトグラフィーを用いて測定する（試料濃度：0.5重量%、溶離液：テトラヒドロフラン、流量：1ml/分、温度：40℃、カラム：GMHLX/G3000HXL（東ソー（株）製）、標準試料：単分散ポリスチレン）。

【0056】樹脂製造例1（非晶質ポリエステルの製造）

ポリオキシプロピレン（2.2）-2、2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン550g、ポリオキシエチレン（2.2）-2、2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン180g、テレフタル酸337g、無水トリメリット酸8.0g、及び酸化ジブチル錫2.0gを、窒素雰囲気下で、220℃で反応させ、軟化点（ASTM E28-67）が118℃に達したときに、反応を終了した。得られた樹脂を樹脂Aとする。樹脂Aの軟化点は120.1℃、ガラス転移点は72℃、酸価は8（KOHmg/g）であった。

【0057】樹脂製造例2（ハイブリッド樹脂の製造）
ビニル重合系樹脂の原料モノマーとして、スチレン490g、アクリル酸2-エチルヘキシル73g、両反応性化合物としてアクリル酸25g及び重合開始剤としてジターシャリーブチルパーオキサイド22gを滴下ロートに入れた。ポリエステルの原料モノマーとして、ポリオキシプロピレン（2.2）-2、2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン1425g、ポリオキシエチレン（2.2）-2、2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン550g、ポリオキシエチレン（2.2）-2、2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン180g、テレフタル酸337g、無水トリメリット酸8.0g、及び酸化ジブチル錫2.0gを、窒素雰囲気下で、220℃で反応させ、軟化点（ASTM E28-67）が118℃に達したときに、反応を終了した。得られた樹脂を樹脂Bとする。樹脂Bの軟化点は120.1℃、ガラス転移点は72℃、酸価は8（KOHmg/g）であった。

ル)プロパン273g、テレフタル酸790g及びエステル化触媒として酸化ジブチル錫5gを、5リットル容の四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下で、160℃で攪拌しつつ、滴下ロートよりビニル重合系樹脂の原料モノマー、両反応性化合物及び重合開始剤を1時間かけて滴下した。160℃に保持したまま2時間付加重合反応を熟成させた後、230℃に昇温して縮重合反応を行わせ、前記と同様にして、軟化点が110℃に達したときに反応を終了させた。得られた樹脂を樹脂Bとする。樹脂Bの軟化点は111.6℃、ガラス転移点はピークが1本で65.2℃、酸価は11(KOHmg/g)であった。

【0058】実施例1

樹脂A75重量部、マゼンタ顔料「Hostaperm Pink EB」(ヘキスト社製)25重量部をヘンシェルミキサーを用いてよく混合した後、バレル冷却装置を備えた2軸押出機を用いて混練し、得られた混練物を冷却し、粉碎することにより混練物Aを得た。

【0059】スチレン75重量部、アクリル酸2-エチルヘキシル25重量部及び混練物A20重量部、流動パラフィン「モレスコホワイトP-380」〔パラフィン系炭化水素及びナフテン系炭化水素の混合物(パラフィン系炭化水素：ナフテン系炭化水素=7:3(重量比))、37.78℃における動粘度が83.32mm²/s、(株)松村石油研究所製〕6重量部及び2,2'-アゾビスイソブチロニトリル3.5重量部をビーカーにて混合し、マグネチックスターラーを用いて2時間攪拌し、重合性組成物240gを得た。次いで、2リットル容のガラス製のセパブルフラスコに予め調製したリン酸三カルシウム4重量%の水性コロイド溶液560gに、前記重合性組成物240gを添加し、T.K.ホモミキサー(特殊機化工業(株)製)を用いて15℃で回転数12000rpmで5分間乳化分散させた。

【0060】次に四つ口のガラス製の蓋をし、還流冷却管、温度計、窒素導入管及びステンレス製攪拌機を取り付けて、マントルヒーターに設置した。窒素雰囲気下にて混合液の攪拌を行いつつ、70℃まで昇温し5時間重合反応を行った後、さらに95℃で5時間反応させた。冷却後、10重量%の塩酸水溶液を添加して分散安定剤を溶解させ、濾過、水洗を経て、35℃で12時間、20mmHgで減圧乾燥し、風力分級機を用いて分級することにより、平均粒子径が8μmのカプセルトナーを得た。

【0061】このカプセルトナー100重量部に、疎水性シリカ微粉末「アエロジルシリカR-972」(日本アエロジル(株)製)0.4重量部を添加して混合することにより、カプセルトナーに表面処理を施し、トナー1を得た。

【0062】実施例2

実施例1において、2,2'-アゾビスイソブチロニ

リルの使用量を3.5重量部から2重量部に変更し、かつスチレン及びアクリル酸2-エチルヘキシルとともに、ジビニルベンゼン0.2重量部を使用した以外は実施例1と同様の操作で表面処理まで行い、トナー2を得た。

【0063】実施例3

実施例1において、樹脂A75重量部の代わりに樹脂B75重量部を使用した以外は実施例1と同様の操作で表面処理まで行い、トナー3を得た。

【0064】実施例4

実施例2において、流動パラフィンとして「モレスコホワイトP-380」6重量部に代わりに「モレスコホワイトP-260」〔パラフィン系炭化水素及びナフテン系炭化水素の混合物、37.78℃における動粘度が55.2mm²/s、(株)松村石油研究所製〕6重量部を使用した以外は実施例2と同様の操作で表面処理まで行い、トナー4を得た。

【0065】実施例5

実施例2において、流動パラフィンとして「モレスコホワイトP-380」6重量部に代わりに「モレスコホワイトP-150」〔パラフィン系炭化水素及びナフテン系炭化水素の混合物、37.78℃における動粘度が32.9mm²/s、(株)松村石油研究所製〕6重量部を使用した以外は実施例2と同様の操作で表面処理まで行い、トナー5を得た。

【0066】実施例6

実施例2において、流動パラフィンとして「モレスコホワイトP-380」とともに、「モレスコホワイトP-150」〔37.78℃における動粘度が32.9mm²/s、(株)松村石油研究所製〕3重量部を使用した以外は実施例2と同様の操作で表面処理まで行い、トナー6を得た。

【0067】実施例7

実施例1において、流動パラフィンとして「モレスコホワイトP-380」6重量部に代わりに「ホワイトレックス2210」〔37.78℃における動粘度が454mm²/s、モービル石油(株)製〕6重量部を使用した以外は実施例1と同様の操作で表面処理まで行い、トナー7を得た。

【0068】比較例1

実施例1において、流動パラフィン「モレスコホワイトP-380」6重量部を使用しなかった以外は実施例1と同様の操作で表面処理まで行い、比較トナー1を得た。

【0069】比較例2

実施例1において、流動パラフィン「モレスコホワイトP-380」6重量部を使用せず、2,2'-アゾビスイソブチロニトリルの使用量を3.5重量部から10重量部に変更し、重合反応を70℃まで昇温し5時間行った後、さらに95℃で5時間行いう代わりに、85℃まで

昇温し5時間行った後、さらに95℃で5時間行った以外は実施例1と同様の操作で表面処理まで行い、比較トナー2を得た。

【0070】比較例3

実施例1において、流動パラフィンとして「モレスコホワイトP-380」6重量部の代わりに「モレスコホワイトP-55」(37.78℃における動粘度が9.985mm²/s、(株)松村石油研究所製)6重量部を用いた以外は、実施例1と同様の操作で表面処理まで行い、比較トナー3を得た。

【0071】比較例4

実施例1において、スチレン及びアクリル酸2-エチルヘキシルとともに、ジビニルベンゼン0.8重量部を使用した以外は実施例1と同様の操作で表面処理まで行い、比較トナー4を得た。

【0072】以上の方法により得られたトナーの軟化点(T_m)、芯材中のビニル重合系樹脂に由来するガラス転移点(T_g)、テトラヒドロフラン不溶分(THF不溶分)及びテトラヒドロフラン可溶分の重量平均分子量(M_w)を表1に示す。

【0073】

【表1】

| | T _m (℃) | T _g (℃) | THF不溶分 (重量%) | M _w (×10 ⁴) |
|--------|-----------------------|-----------------------|-----------------|---------------------------------------|
| トナー1 | 99.2 | 37.3 | 1.6 | 3.65 |
| トナー2 | 108.5 | 38.6 | 3.7 | 7.82 |
| トナー3 | 98.9 | 36.9 | 1.1 | 3.72 |
| トナー4 | 95.2 | 36.1 | 2.9 | 7.93 |
| トナー5 | 92.6 | 32.7 | 3.3 | 7.69 |
| トナー6 | 90.7 | 31.5 | 2.5 | 7.88 |
| トナー7 | 103.2 | 38.3 | 2.7 | 8.82 |
| 比較トナー1 | 107.2 | 44.2 | 1.2 | 8.71 |
| 比較トナー2 | 92.2 | 31.9 | 0.8 | 1.45 |
| 比較トナー3 | 86.5 | 28.3 | 0.9 | 3.76 |
| 比較トナー4 | 135.2 | 39.2 | 16.2 | 12.5 |

【0074】試験例1

トナー1～7及び比較トナー1～4各々6重量部と、250～400メッシュの粒度を有するスチレン-メチルメタクリレート樹脂で被覆された球状フェライト粉94重量部とをポリ容器に入れ、150rpmの回転数で20分間容器ごとローラー上で回転混合して、現像剤を調製した。

【0075】得られた現像剤を用いて、以下に示す方法に従って、トナーの透明性及び耐折り曲げ性を評価した。それぞれの結果を表2に示す。

【0076】(1)トナーの透明性

市販のフルカラー複写機(オイル塗布式定着装置の表面温度を可変にしたもの)を用いて、OHPシートに、現像バイアス電圧を調整してトナーの付着量(0.5mg/cm²)が一定になるように画像出しを行う。得られた画像の480nmの透過率を分光色差計(日本電色工業(株)製、SZ-S80)を用いて測定することにより、透明性を評価する。なお、定着温度は160℃に調整する。

【0077】(2)耐折り曲げ性

トナーの透明性の評価に使用したものと同様のフルカラー複写機を用いて、現像バイアス電圧を調整してトナー

の付着量が0.5mg/cm²となるように紙上に画像出しを行い、160℃で定着させた後、同一の紙に対してさらに同様の操作を繰り返す。すなわち、トナーの付着量は透明性の評価の2倍であり、トナー2層分を定着することになる。次に、紙のベタ画像部を二つ折りにして、得られた画像の剥離状態を以下の評価基準で観察し、耐折り曲げ性を評価する。

【0078】〔評価基準〕

○：ほとんど剥離しない

×：剥離が顕著である

【0079】試験例2

トナー1～7及び比較トナー1～4を、それぞれ10g精秤して、ガラス製の容器に入れ、密栓し、器内温度を50℃に調整した恒温器中で、48時間放置した。放置後のトナーの凝集度を以下に示す方法に従って求め、保存安定性を評価した。その結果を表2に示す。

【0080】〔凝集度〕ホソカワミクロン(株)製のパウダーテスターを用いて、上から順に、それぞれ直径が70mmで、ふるい目が250μm(ふるい1)、149μm(ふるい2)、74μm(ふるい3)のふるいをセットし、その上にトナー2gを置き、振幅1mmの振動を1分間与えて測定を行い、それぞれのふるい上に残

存するトナー量（重量％）を求めて凝集度を次式により算出する。

$$\text{凝集度 (\%)} = (\text{ふるい1}) \cdot \times 1 + (\text{ふるい2}) \cdot \times 0.6 + (\text{ふるい3}) \cdot \times 0.2$$

*それぞれのふるい上に残存するトナー量（重量％）

【0081】

【表2】

| | 透 過 率 (%) | 剥 離 状 態 | 凝 集 度 (%) |
|--------|--------------|---------|--------------|
| トナー1 | 85.3 | ○ | 8.1 |
| トナー2 | 82.3 | ○ | 5.6 |
| トナー3 | 85.1 | ○ | 8.5 |
| トナー4 | 84.8 | ○ | 7.8 |
| トナー5 | 88.1 | ○ | 9.8 |
| トナー6 | 89.3 | ○ | 9.7 |
| トナー7 | 83.5 | ○ | 8.8 |
| 比較トナー1 | 52.1 | ○ | 8.2 |
| 比較トナー2 | 79.1 | × | 14.3 |
| 比較トナー3 | 87.9 | ○ | 29.8 |
| 比較トナー4 | 43.6 | ○ | 6.1 |

【0082】表2に示された結果から、実施例により得られたトナー1～7は、透明性、耐折り曲げ性及び保存安定性のいずれにおいても優れたものであることがわかる。これに対して、比較トナー1は流動パラフィンが添加されていないため透明性に欠けており、比較トナー2は低分子量化された樹脂が芯材樹脂として用いられているため耐折り曲げ性に著しく劣っていることがわかる。また、比較トナー3は低粘度流動パラフィンが用いられているため、保存安定性が非常に悪く、比較トナー4はテトラヒドロフラン不溶分が多いため、透明性に劣ることがわかる。

【0083】

【発明の効果】本発明によれば、透明性に優れ、かつ保存安定性及び耐折り曲げ性に優れた熱圧力定着用フルカラーカプセルトナーを提供することが可能となる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

識別記号

F I

G 0 3 G 9/08

3 6 5